

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月23日

出 願 番 号
Application Number:

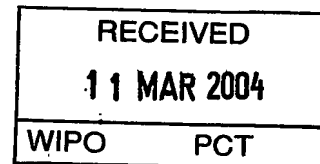
特願2003-014524

[ST. 10/C]:

[JP2003-014524]

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

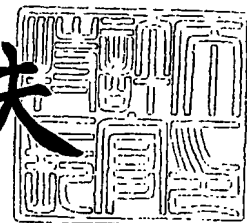


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001843

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/642
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松浦 貞彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 村上 英達

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

【氏名】 羽佐田 恭弘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 斎藤 純治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 藤田 照典

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

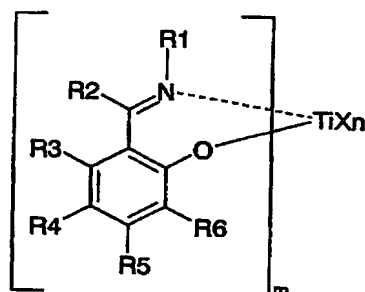
【発明の名称】 エチレン／ α -オレフィン／非共役ポリエン共重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、とからなる触媒系の存在下、エチレン及び α -オレフィン及び非共役ポリエンを重合させることにより得られるエチレン／ α -オレフィン／非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【化 1】



... (I)

[式中、 m は、1～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 R^6 は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、 m が2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 R^1 同士が結合されることはない）、

n は、チタン原子の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒

素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

【請求項2】

α -オレフィンの炭素数が3～20である請求項1記載のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【請求項3】

非共役ポリエンがノルボルネン骨格を有することを特徴とする請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【請求項4】

エチレン含量が1～99mol%である請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【請求項5】

非共役ポリエン含量が0.1～50mol%である請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

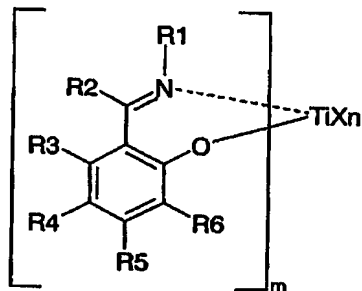
【請求項6】

極限粘度 ($[\eta]$) 0.02～10dl/gである請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【請求項7】

(A) 下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【化2】



... (II)

[式中、 m は、1～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 R^6 は、炭素数7以上からなる脂環族炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、 m が2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 R^1 同士が結合されることはない）、

n は、チタン原子の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

【請求項8】

溶液法のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの製造法であって、重合時の条件が、 $[\text{重合液中のエチレン濃度 (wt\%)} \times \text{ポリマー中の非共役ポリエン含量 (wt\%)} \div \text{重合液中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)}] \geq 20$ を満たし、且つ重合後の重合液が重合液に対し体積比1/20以上の水、アルコールまたはケトンとの接触なしに製造するエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法に関するものである。エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムは、EPDMとして知られるゴム材料であり、各種樹脂の改質材、電線被膜材、防水シート材、ベルトや各種ホースさらには自動車部品材料として広範に用いられる。また、分子量の低い液状EPDMは、シーラント、燃料電池のセ

パレータフィルムとして有用である。さらに必要な場合、例えばイオウ、過酸化物等により加硫してゴム特性が増し使用される。

【0 0 0 2】

【発明の技術】

従来これらのゴムの製造方法としては、一般的には、バナジウム系の触媒を用いてなされてきた。バナジウム触媒を用いた場合、触媒活性が低く、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスが必要となりコスト的に不利になる。また、特開平 5 - 2 6 2 8 2 7 号公報や特開平 9 - 1 5 1 2 0 5 号公報においては遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンを触媒とするエチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法も報告されているが、触媒活性は高いものの重合体への非共役ジエン転化率が低く、より多くの非共役ジエンをフィードする必要がありコスト的に不利になるという問題があった。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

従って、この EPDM ゴムをより効率的に、より安く、さらによりよい特性を有するものを製造するための製造方法の開発が望まれている。例えば、触媒活性がより高い触媒系の開発は、製造時間を下げ、より効率的なコスト的に有利な製造方法を提供することになる、さらにこの場合、使用する触媒の量は減少するため、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスを省略可能とし、製品のコスト、さらには品質上極めて有利なものとなる。また、非共役ポリエン転化率がより高い触媒系の開発も、非共役ポリエンフィード量を下げ、従ってより効率的なコスト的に有利な製造方法を提供することになる。

【0 0 0 4】

本発明者らは、望ましい特性を有する共重合体ゴムの新規な製造方法について鋭意検討を重ねた結果、エチレン及び α -オレフィン及び非共役ポリエンを高活性かつ非共役ポリエンの転化率が高い望ましい特性を有する EPDM 共重合体ゴムの製造方法を見出し本発明を完成させるにいたった。

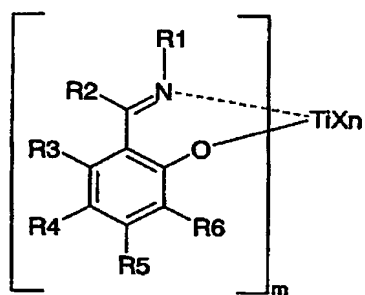
【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、とからなる触媒系の存在下、エチレン及び α -オレフィン及び非共役ポリエンを重合させることにより得られるエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法である。

【0006】

【化3】



... (I)

[式中、mは、1～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 R^6 は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、mが2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 R^1 同士が結合されることはない）、

nは、チタン原子の価数を満たす数であり、

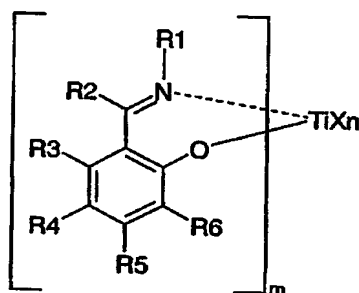
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。]

また、用いる α -オレフィンの炭素数が 3～20、非共役ポリエンがノルボルネン骨格を有し、得られたエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体のエチレン含量が 1～99 mol %、 α -オレフィン含量が 0～99 mol %、非共役ポリエン含量が 0.1～50 mol %、極限粘度 ($[\eta]$) 0.02～1.0 dl/g であることを特徴とする製造方法である。

さらに (A) 下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒を用いることで望ましい特性を有するエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体を製造することが可能となる。

【0007】

【化 4】



... (II)

[式中、mは、1～4の整数を示し、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、R⁶は、炭素数7以上からなる脂環族炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、R¹同士が結合されることはない）、

nは、チタン原子の価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってい

てもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0008】

さらに、本発明は、溶液法のエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの製造法であって、重合時の条件が、 $[\text{重合液中のエチレン濃度 (wt\%)} \times \text{ポリマー中の非共役ポリエン含量 (wt\%)} \div \text{重合液中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)}] \geq 20$ を満たし、且つ重合後の重合液が重合液に対し体積比1/20以上の水、アルコールまたはケトンとの接触なしに製造するエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン製造方法である。

なお、重合液中エチレン濃度は、物質収支またはポリマーを無視した気液平衡推算式により求める。気液平衡推算式には種々あるが、ここではSRK(Soave-Redlich-Kwong)式を用いた。ポリマー中の非共役ポリエン含量はIRまたはNMRにより求める。重合液中の非共役ポリエン濃度は物質収支により求める。バッチ式重合における濃度は、初期及び最終濃度を物質収支および/または気液平衡推算式(ここではSRK式)により求めて、その平均値とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明におけるエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体の製造方法について具体的に説明する。

α -オレフィン類

本発明においては、使用可能な α -オレフィンは特に制限されないが、特に炭素数3~20が使用可能である。例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンなどを挙げることができる。これらの中では、炭素数3~8の α -オレフィンが好ましく、特に好ましくは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが挙げられる。さらにこれらの α -オレフィンは一種類単体でも、またはこれらの複数の混合物も用いることが可能である。これら α -オレフィンの

選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましいとする等である。

【0010】

非共役ポリエン類

本発明において使用可能な非共役ポリエンには種々の非共役ポリエンが使用可能であるが、環状、または鎖状の種々のポリエン化合物が好適に使用可能である。環状非共役ポリエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等であり、鎖状非共役ポリエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン等があげられる。中でも環状非共役ジエン、特にノルボルニル骨格を有する環状非共役ジエンが好ましく、5-エチリデン-2-ノルボルネンがさらに好ましい。

【0011】

エチレン／プロピレン／非共役ポリエン共重合体

本発明に係わるエチレン系共重合体ゴムは、(i) エチレンから誘導される構造単位（エチレン単位）と、(ii) 炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構造単位（ α -オレフィン単位）とを、モル比（(i) / (ii)）で表して99/1～1/99、好ましくは85/15～50/50、さらに好ましくは82/18～55/45の割合で含有していることが望ましい。

【0012】

またエチレン化合物中の非共役ポリエン化合物に由来する構造単位が、全構造単位中、0.1～50mol%、好ましくは0.2～8mol%、さらに好ましくは0.3～5mol%の割合で含有されることが望ましい。

【0013】

本発明において、エチレン系共重合体ゴムの135℃デカリン中で測定し極限粘度 $[\eta]$ は、0.02～10dl/g、好ましくは0.02～5dl/g、さら

に好ましくは 0.02～4 dl/g の範囲にあることが望ましい。

【0014】

本発明において、ヨウ素価は、0.5～50、好ましくは 1～40、特に好ましくは 3～35 であることが望ましい。

【0015】

触 媒 系

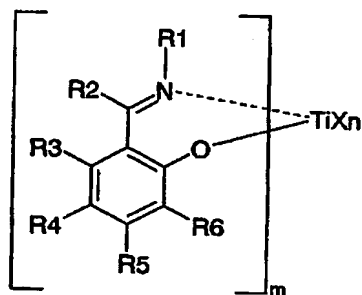
本発明に係わる、好ましい特性を有するエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体の製造法に使用可能な触媒系の構成としては、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、を必須のもとする。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる触媒系を構成する (A) 遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

【0016】

【化 5】



… (I)

(なお、ここで N……Ti は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

【0017】

式中、m は、1～4 の整数を示し、R¹～R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、R⁶ は、フェニル基に結合した

炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

$R^1 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 R^1 はフッ素原子含有炭化水素基を含まない。

また、 m が2以上の場合には $R^1 \sim R^5$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基などの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル基、 iso -プロピルフェニル基、 t -ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、 $tert$ -ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0018】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0019】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコシキ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0020】

これらのうち、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0021】

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては

、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0022】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

【0023】

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明したR¹～R⁵の例について、より具体的に説明する。

【0024】

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基

、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

【0025】

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N-メチルスルホンアミド基、N-メチル-p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

【0026】

R¹~R⁵は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0027】

R⁶は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂

環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、 R^6 として好ましい脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状（2級）のアルキル基；脂環族炭化水素基としてはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,4,6-トリメチルシクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル、2,3,4,5,6ペンタメチルシクロヘキシル、2,2-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキシル、3,5-ジ-*tert*-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；芳香族基としてはフェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基または炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0028】

本発明では、 R^6 としては特に、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状（2級）のアルキル基、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ベンジル、ナフチル、アントラニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基であることも好ましい。

【0029】

また、*m*が2以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結さ

れていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

n は、チタン原子の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

【0030】

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0031】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0032】

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0033】

酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p-トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p-クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p-トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィ

ン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0038】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0039】

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 （ R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なって

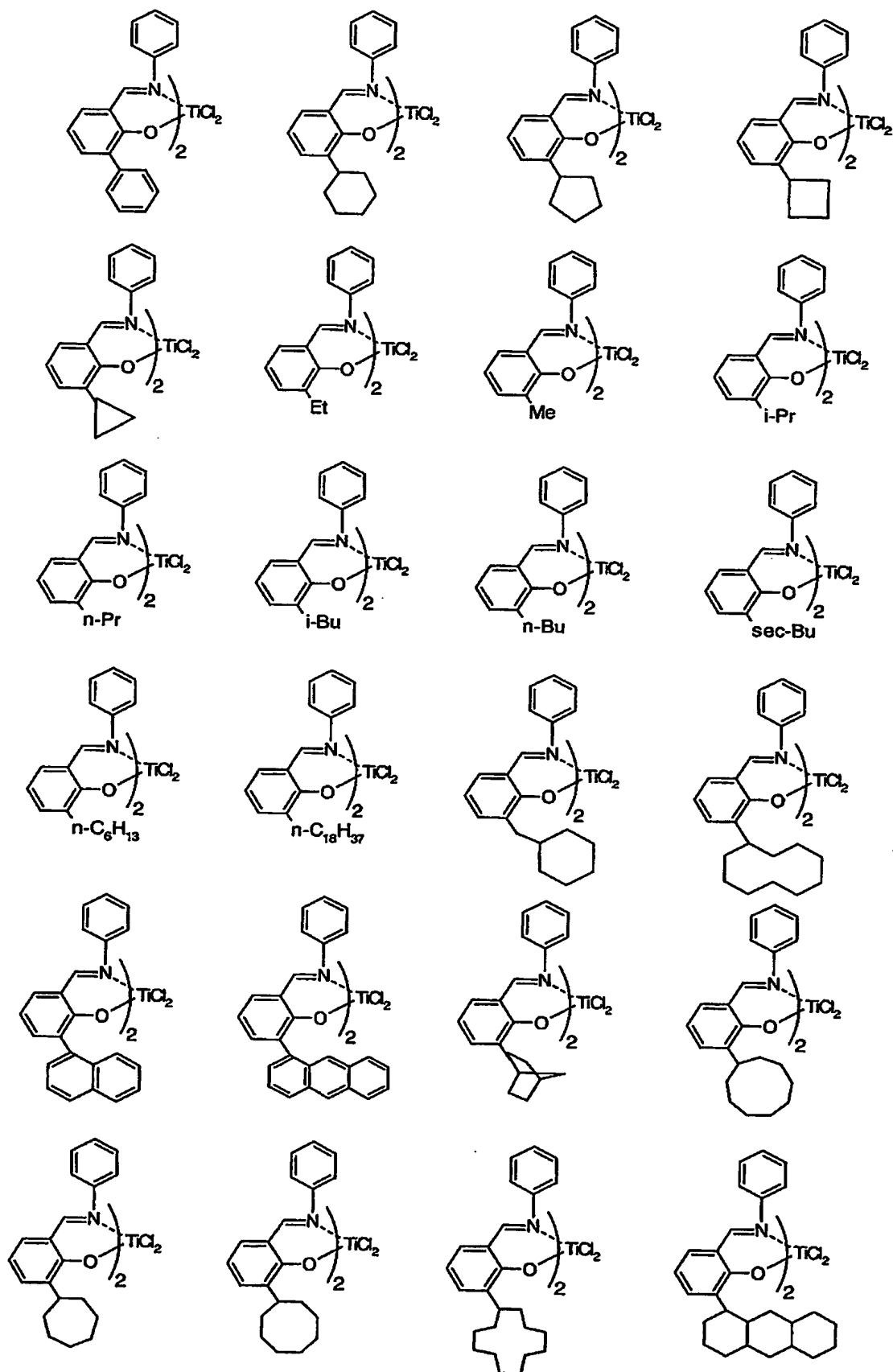
いてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0 0 4 0】

以下に、(A) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

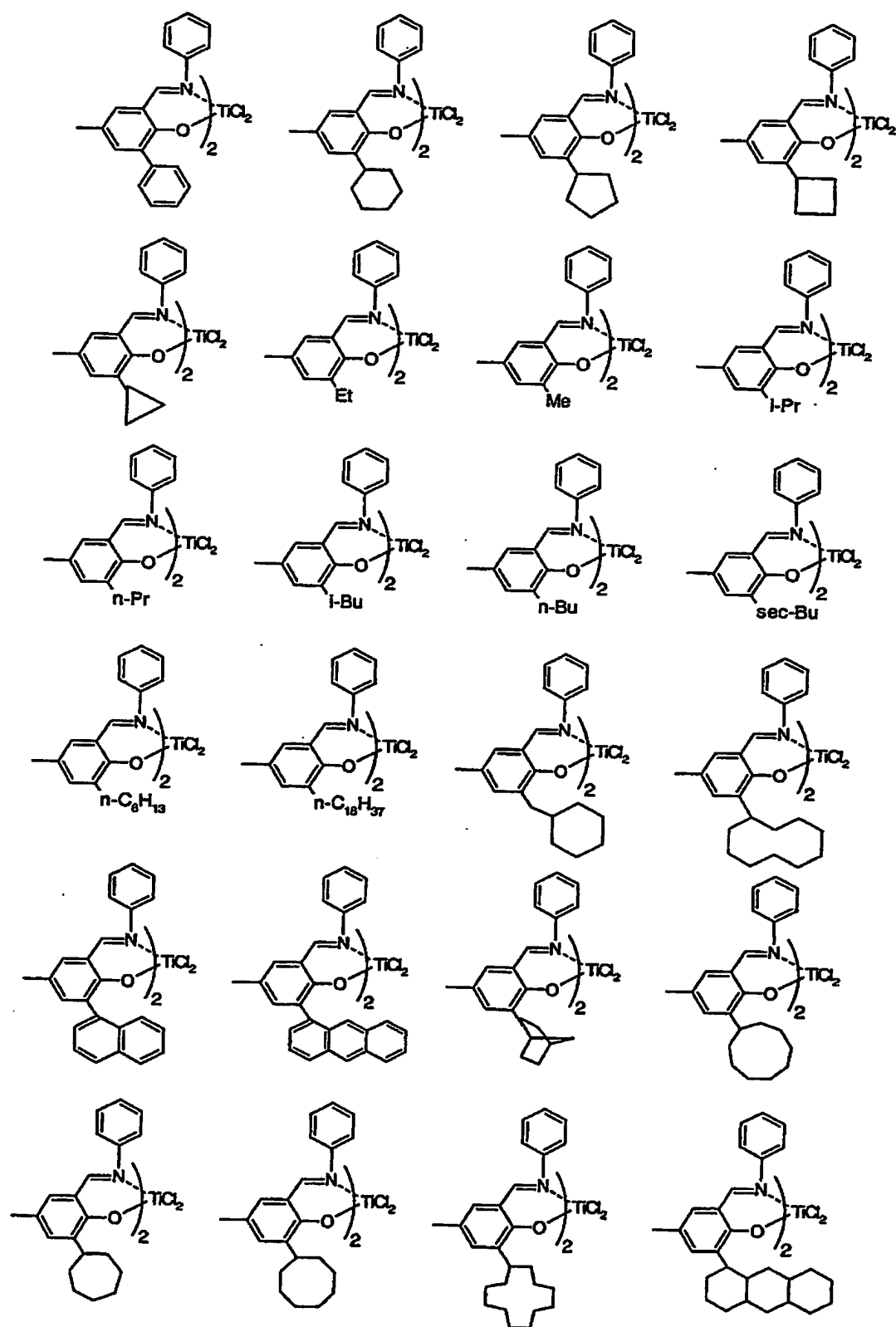
【0 0 4 1】

【化 6】

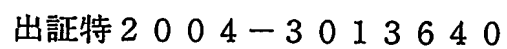


【0042】

【化7】

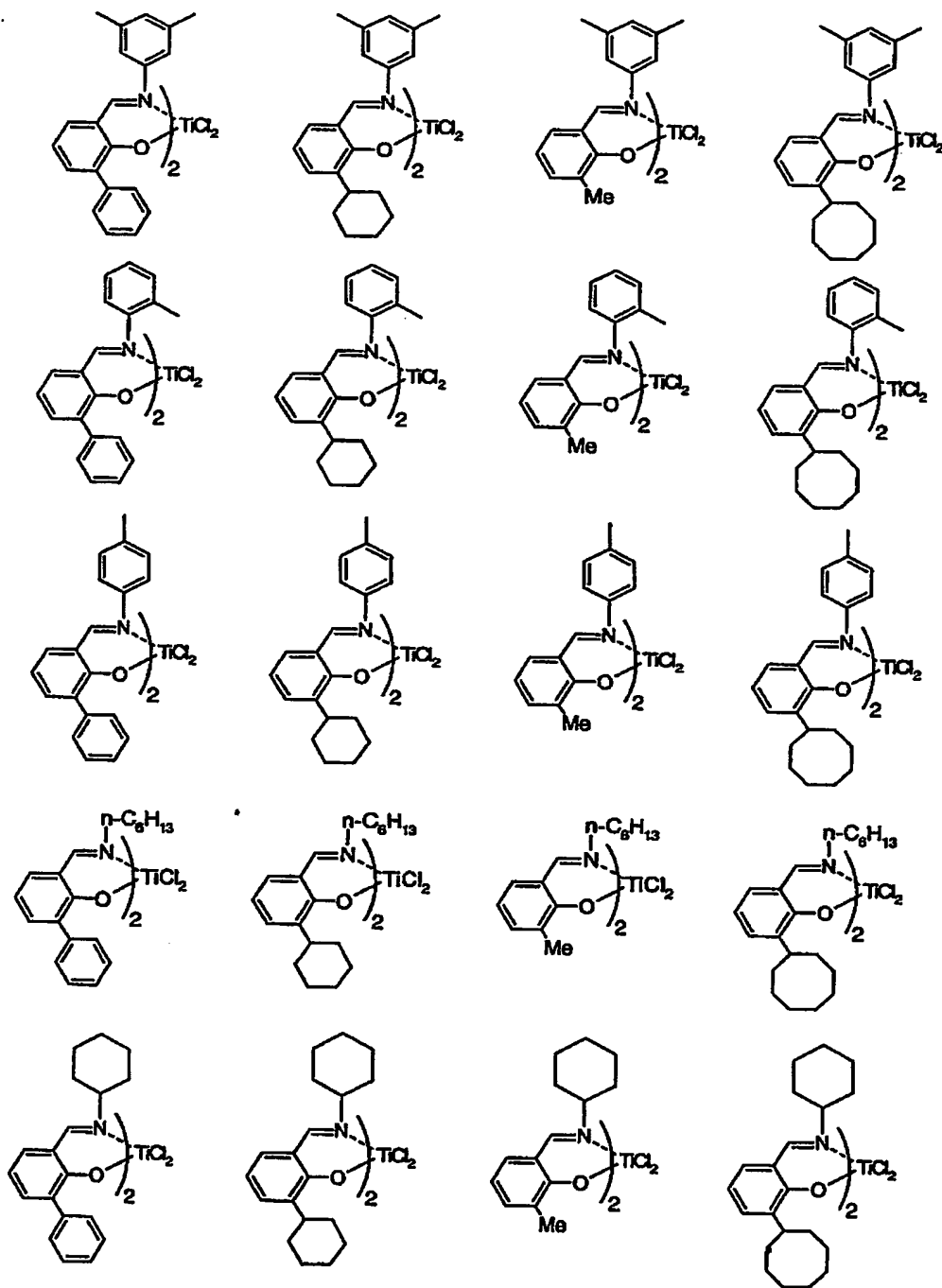


【化8】



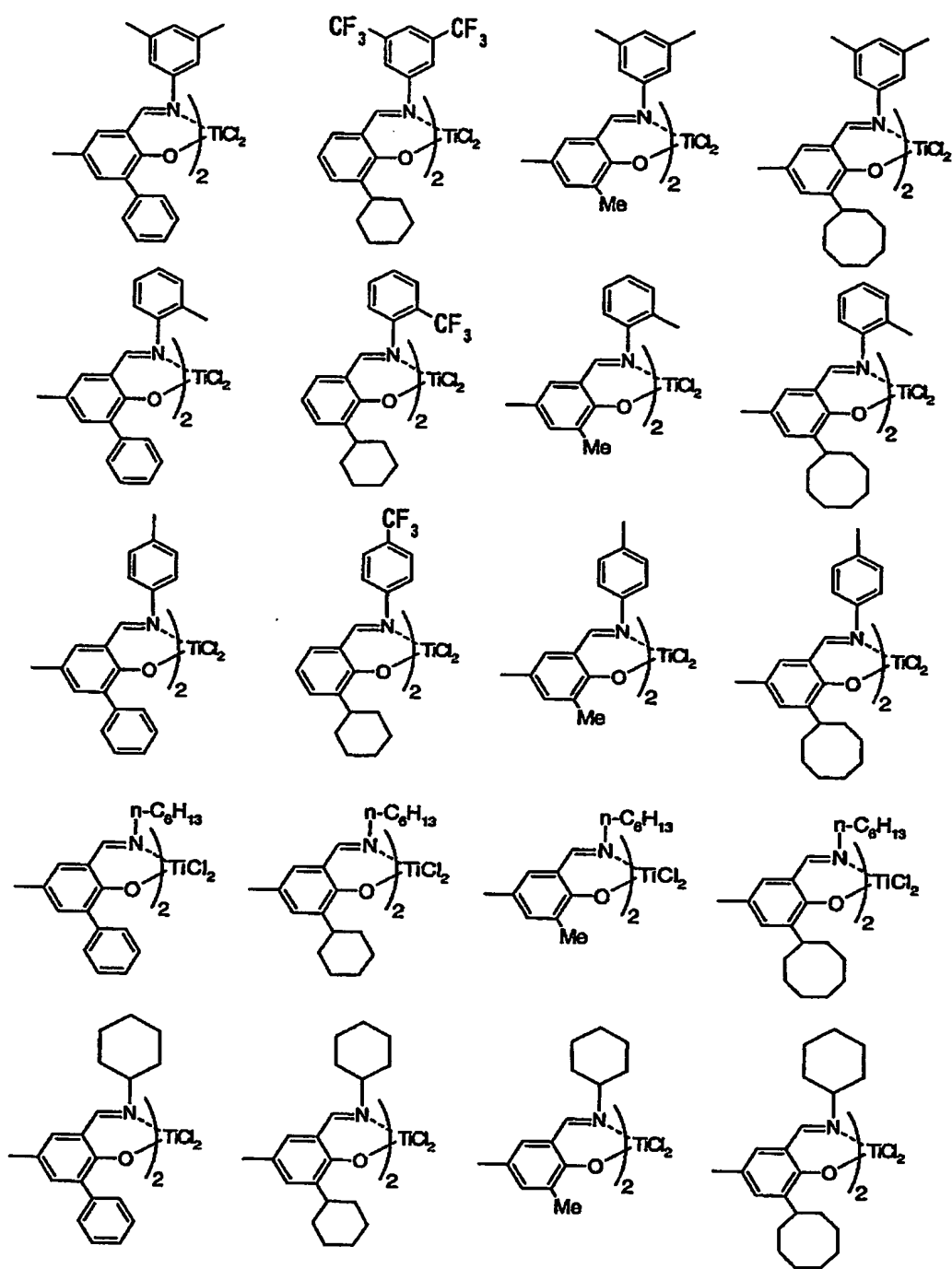
【 0 0 4 4 】

【化9】



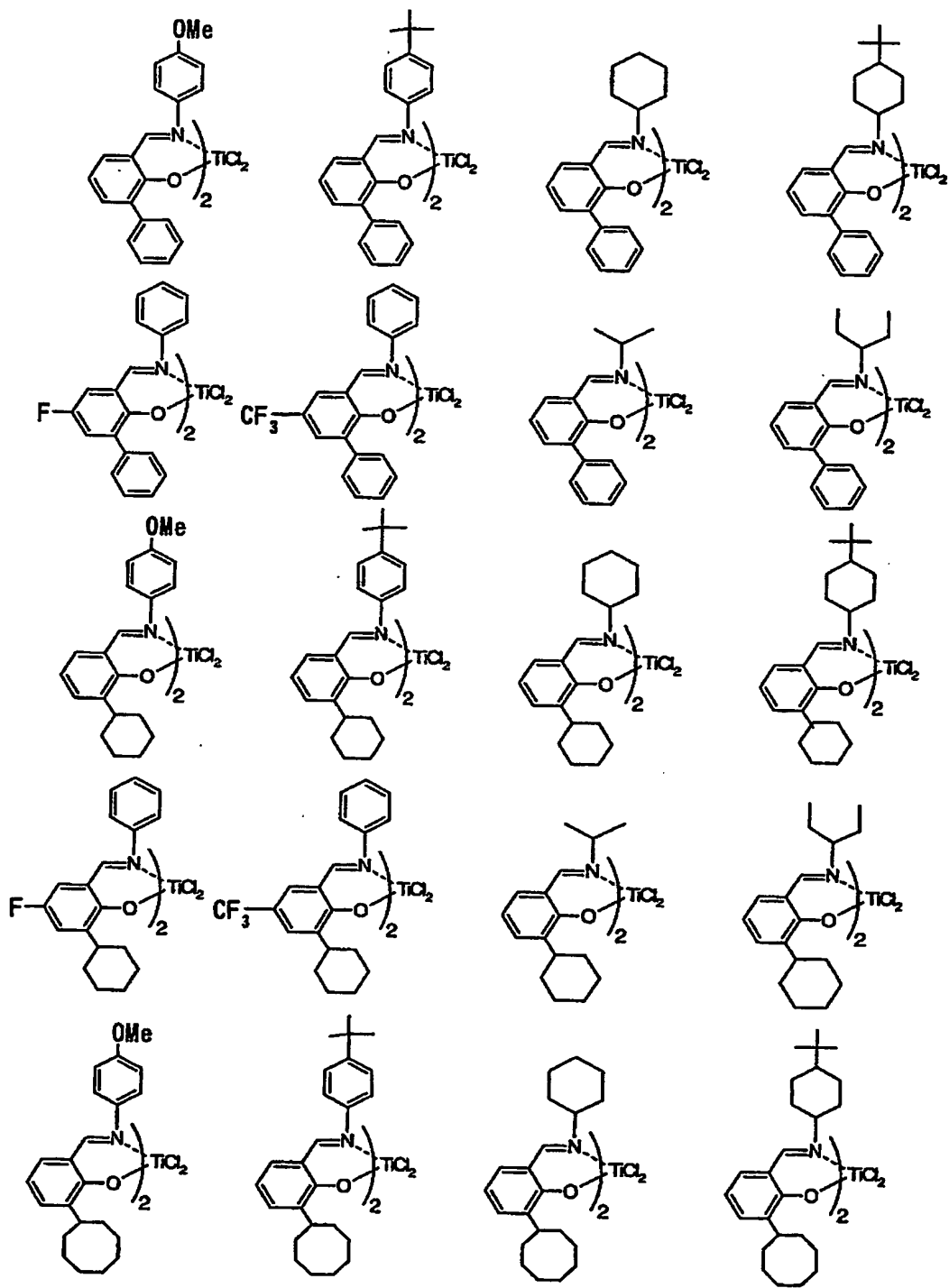
【 0 0 4 5 】

【化 1 0】



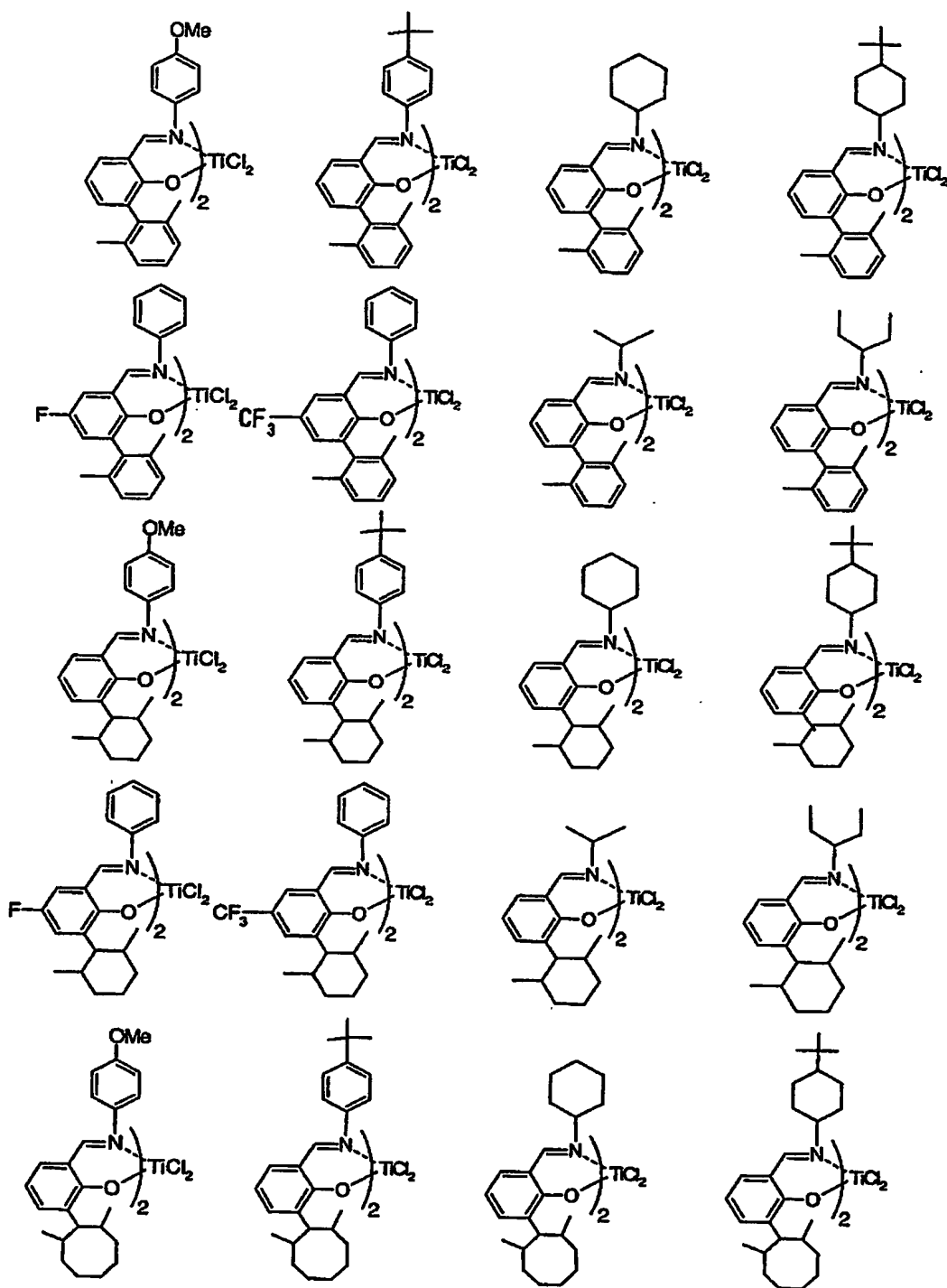
【 0 0 4 6 】

【化 1 1】



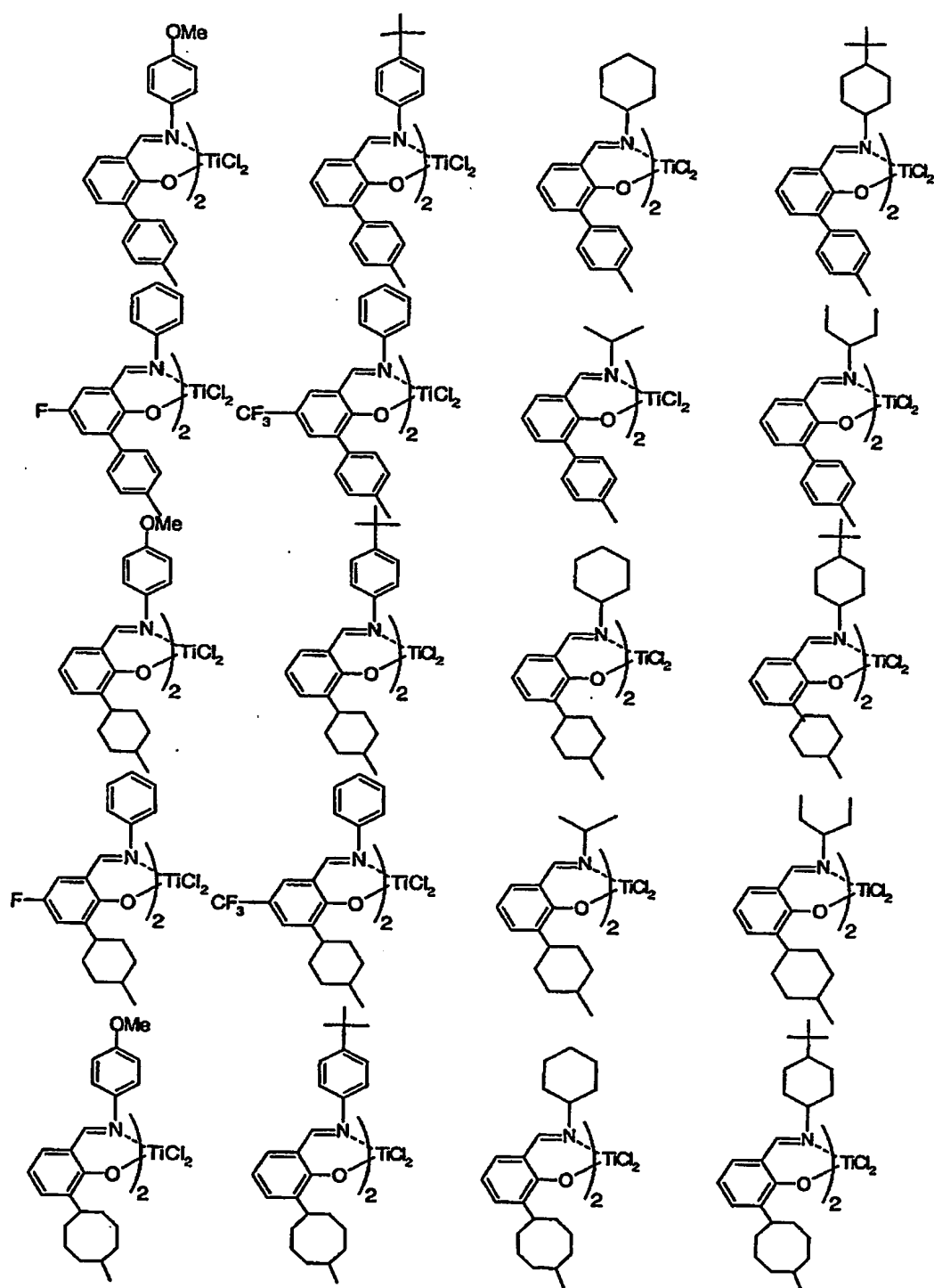
【 0 0 4 7 】

【化12】



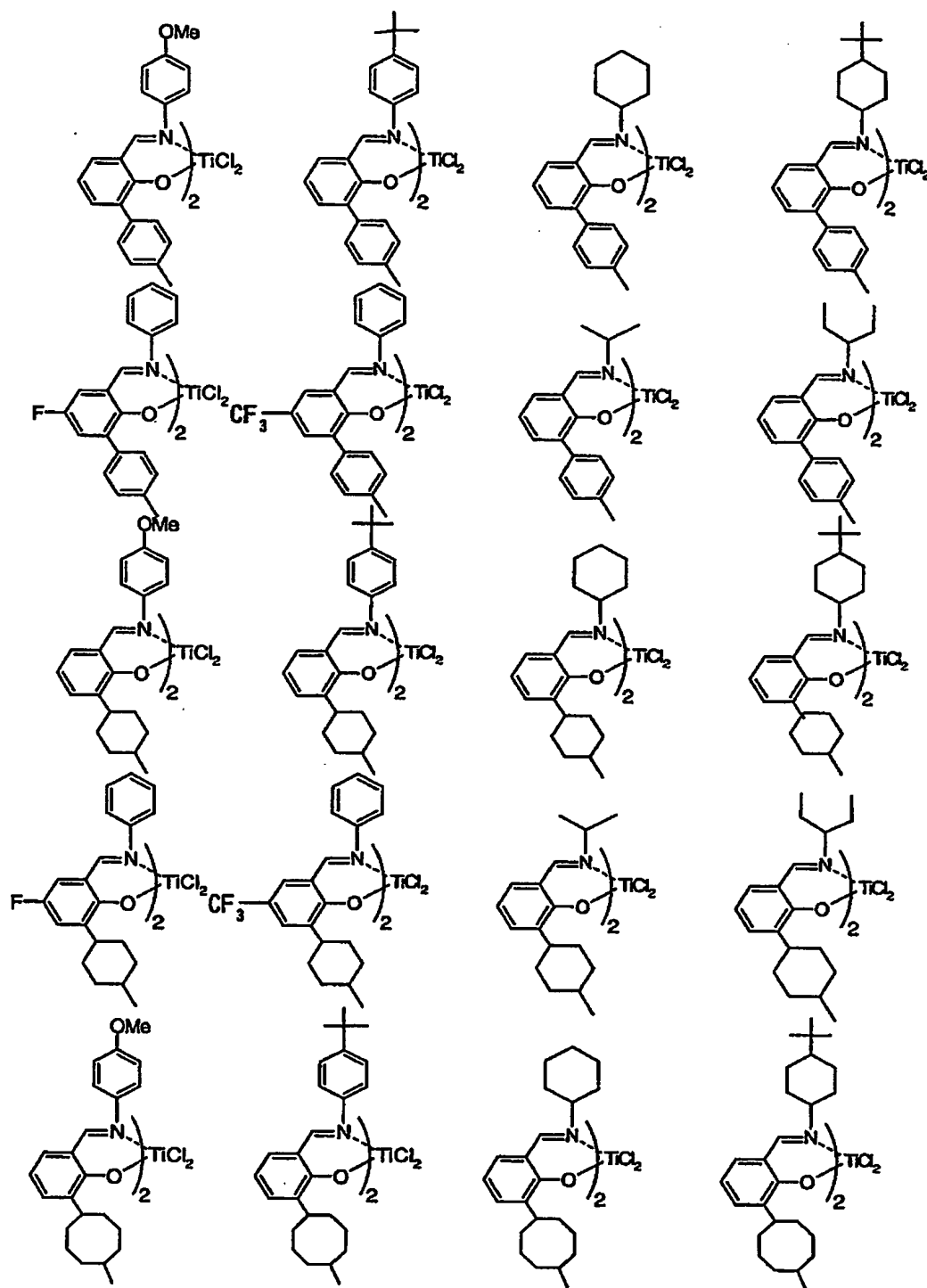
【0048】

【化 13】



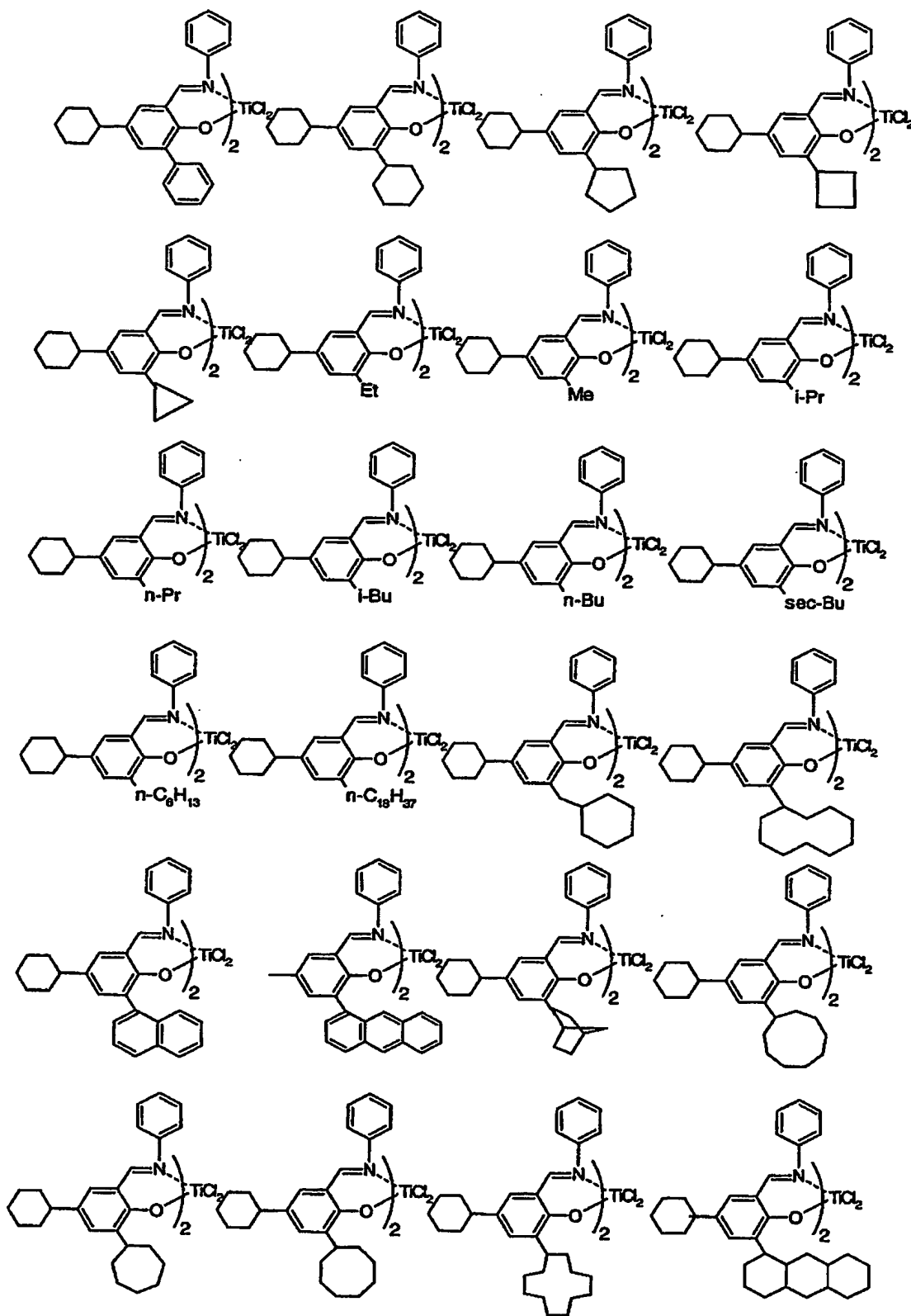
【0049】

【化 14】



【0050】

【化 15】



【0051】

なお、上記例示中、Me はメチル基を、Et はエチル基を、n-Pr はノルマルプロピル基を、i-Pr はイソプロピル基を、n-Bu はノルマルブチル基を、i-Bu はイソブチル基を、sec-Bu はセカンダリーブチル基を、Ph はフェニル基を示す。

【0052】

このような遷移金属化合物 (A) の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

まず、遷移金属 (A) を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 R^1-NH_2 第 1 級アミン類化合物 (R^1 は前記と同義である。)、例えばアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、室温から還流条件で、約 1 ~ 48 時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、無水硫酸マグネシウムまたは無水硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンスタークにより脱水しながら行くと、反応進行に効果的である。

【0053】

次に、こうして得られた配位子を遷移金属含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温で混合し、 $-78^{\circ}C$ から室温、もしくは還流条件下で、約 1 ~ 48 時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や

、トリエチルアミン、ピリジン等を例示することができるが、この限りではない。

【0054】

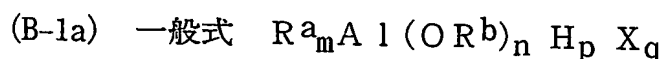
また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ の一つ以上が水素である場合には、合成の任意の段階において、水素以外の置換基を導入することができる。

また、遷移金属化合物を単離せず、配位子と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

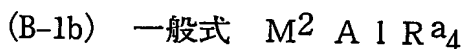
【0055】

(B-1)有機金属化合物

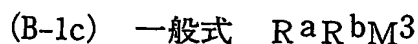
本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

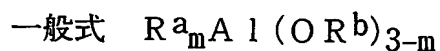


(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

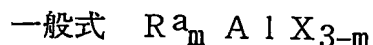
【0056】

前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物など

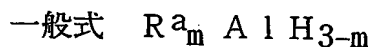
を例示できる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0057】

(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムな

どのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化され

たアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0058】

また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

前記(B-1b)に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0059】

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。(1)吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅

水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0060】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0061】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族

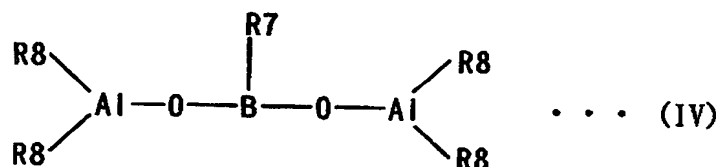
炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0062】

【化16】

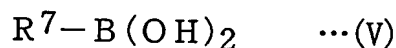


式中、R⁷は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

R⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0063】

前記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、R⁷は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0064】

前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチ

ルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0065】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような (B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0066】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0067】

具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。

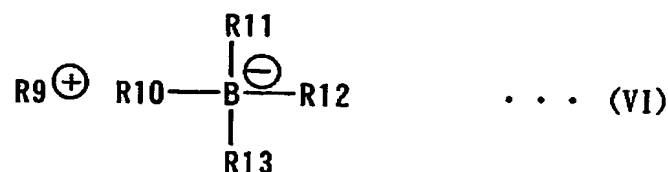
）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

【0068】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式（VI）で表される化合物が挙げられる。

【0069】

【化17】



式中、 R^{9+} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0070】

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウム

カチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0071】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R^{9+} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0072】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

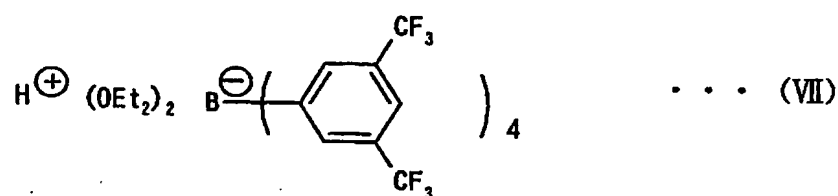
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0073】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (VII) または (VIII) で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0074】

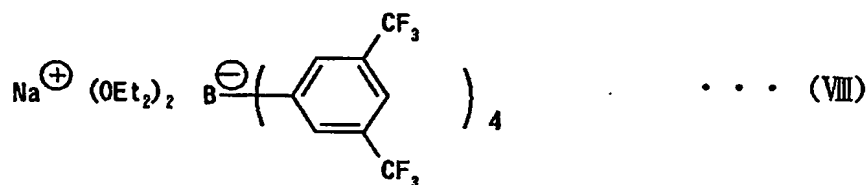
【化18】



(式中、Et はエチル基を示す。)

【0075】

【化19】



【0076】

ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [

トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0077】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば

4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカル

バノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0078】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、

リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0079】

上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

【0080】

また、本発明に係るエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とともに、必要に応じて後述するような担体 (C) を用いることもできる。

【0081】

(C) 担体

本発明で用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0082】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。なお、上記無機酸化物は

、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0083】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0084】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0085】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0086】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモ

リロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディツカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0087】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 \AA 以上の細孔容積が 0.1 cc/g 以上のものが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 30000 \text{ \AA}$ の範囲について測定される。

半径 20 \AA 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0088】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al 、 Fe 、 Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0089】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支

える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基等）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0090】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0091】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分 (A) を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分 (A) をおよび成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分 (A) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0092】

上記(2)～(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (B) が担持されている上記(4)(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてもよい。

【0093】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ

、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0094】

上記のようなエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合用触媒を用いて、エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの共重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

【0095】

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常10~500000、好ましくは20~1000000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0096】

また、このようなエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合用触媒を用いたエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの共重合温度は、通常-50~+200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。

【0097】

本発明に係るエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの共重合方法により、良好な重合活性を示し、非共役ポリエン転化率の高いエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体を得ることができる

【0098】

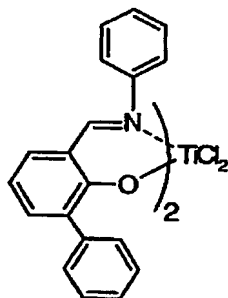
【実施例】

〔実施例 1〕

十分に窒素置換した 1.5 リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去した 5-エチリデン-2-ノルボルネン (以後 ENB と略記) 1 ml を含むヘキサン 675 ml を 23℃ で仕込み、この SUS 製オートクレーブを 80℃ まで加熱し、80℃ となったところで、プロピレンを 0.63 MPa まで導入し続いて、全圧が 0.8 MPa となるようエチレンで加圧した。次に先ず Al 濃度 2.1 mmol/ml の MAO トルエン溶液 0.357 ml (Al 0.75 mmol) を圧入した。続いて、0.001 mmol/ml の化合物 (1) (上記記載の方法に従い合成) のトルエン溶液 1.5 ml を圧入した。

【0099】

【化 20】



化合物 (1)

化合物 (1) を圧入後 30 分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール 3 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23℃、-10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130℃、-600 mmHg の条件で 8 時間乾燥し、エチレン含量 6.9 mol%、ENB 転化率 98%、極限粘度 $[\eta]$ 1.0 dl/g、ヨウ素価 20 g/100 g のエチレン/プロピレン/ENB 共重合体が 15 g 得られた。重合活性は 20 kg/mol-Zr · h であり、得られたポリマーは無色であった。

【0100】

〔比較例 1〕

十分に窒素置換した 1.5 リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去した ENB 1.2 ml を含むヘキサン 675 ml を 23℃ で仕込み、この SUS 製オートクレーブを 80℃ まで加熱し、80℃ となったところで、プロピレンを 0.3 MPa まで導入し続いて、全圧が 0.8 MPa となるようエチレンで加圧した。次に先ず 0.15 mmol のトリイソブチルアルミニウムを圧入した。続いて、0.001 mmol/ml 濃度の (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルー η 5-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドのヘキサン溶液 0.75 ml、および 0.003 mmol/ml 濃度のトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 1.25 ml をそれぞれ個別に圧入した。

トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを圧入後 15 分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール 3 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23℃、-10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130℃、-600 mmHg の条件で 8 時間乾燥し、エチレン含量 6.8 mol%、ENB 転化率 30%、極限粘度 $[\eta]$ 3.1 dl/g、ヨウ素価 20 g/100 g のエチレン/プロピレン/ENB 共重合体が 4.1 g 得られた。重合活性は 21.9 kg/mol-Zr · h であり、得られたポリマーは無色であった。

【0101】

〔比較例 2〕

十分に窒素置換した 1.5 リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去した ENB 1.2 ml を含むヘキサン 675 ml を 23℃ で仕込み、この SUS 製オートクレーブを 40℃ まで加熱し、40℃ となったところで、水素を 250 NmHg 添加した。次にプロピレンを 0.54 MPa まで導入し続いて、全圧が 0.8 MPa となるようエチレンで加圧した。

次に先ず 0.5 mmol のエチルアルミニウムセスキクロリドを圧入した。続いて、0.01 mmol/ml のジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサ

ン溶液 5 ml (0.05 mmol) を圧入した。

ジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液圧入後 10 分間、重合を行った。規定時間後オートクレーブにメタノール 3 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23℃、-10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130℃、-600 mmHg の条件で 8 時間乾燥し、エチレン含量 70 mol%、ENB 転化率 85%、極限粘度 $[\eta]$ 3.0 dl/g、ヨウ素価 21 g/100 g のエチレン/プロピレン/ENB 共重合体が 9 g 得られた。重合活性は 1.08 kg/mol-Zr·h であり、得られたポリマーは褐色であった。

【0102】

【発明の効果】

本発明に係るエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの共重合方法により、良好な重合活性を示し、非共役ポリエン転化率の高いエチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体を得ることができる。

【書類名】 要約書

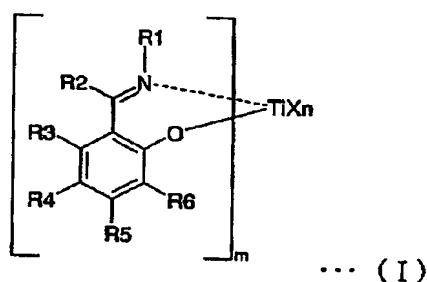
【要約】

【課題】 良好な重合活性を示し、非共役ポリエン転化率の高いエチレン／ α -オレフィン／非共役ポリエン共重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-3) 遷移金属化合物

(A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、とからなる触媒系の存在下、エチレン及び α -オレフィン及び非共役ポリエンを重合させることにより得られるエチレン／ α -オレフィン／非共役ポリエン共重合体ゴムの製造方法。

【化 1】



〔式 (I) 中、 m は、1～4 の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等を示し、 R^6 は、フェニル基に結合した炭素が 1 級、2 級、または 3 級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が 1 級、2 級、または 3 級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また、 m が 2 以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく (但し、 R^1 同士が結合されることはない)、 n は、チタン原子の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等を示す。〕

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 4 5 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社